

ЙОДИРОВАНИЕ УКСУСНОГО АНГИДРИДА

А. Н. НОВИКОВ, П. И. СИЯНКО

(Представлена научным семинаром кафедр и лабораторий органического синтеза)

Реакция йодирования уксусного ангидрида в литературе не описана. Нами впервые показано, что йод реагирует с уксусным ангидридом в присутствии серноазотной смеси. В результате образуется с хорошим выходом йодуксусная кислота. По-видимому, вначале возникает дийодуксусный ангидрид, который затем гидролизуется до йодуксусной кислоты. В аналогичных условиях ледяная уксусная кислота не йодируется.

Йодуксусная кислота может быть использована в качестве сильного мышинного яда, ингибитора роста растений, контактного инсектицида против насекомых, устойчивых к ДДТ, и дефолианта для хлопчатника, бобов и картофеля [1]. Она является ингибитором некоторых ферментов, поэтому применяется в биохимических исследованиях, а также для количественного определения серусодержащих аминокислот в белках [2].

Известные способы получения йодуксусной кислоты основаны на классической в алифатическом ряду реакции замещения хлора в хлоруксусной кислоте на йод [3, 4, 5]. Выход йодуксусной кислоты на йодистый натрий составляет 30—60%. Предложено получать йодуксусную кислоту высокотемпературным йодированием (800°C) уксусной кислоты [6]. Выход продукта не приводится. Согласно патенту США, йодуксусную кислоту с температурой плавления 74—79°C (справочная 82—83°C) готовят (выход не указан) из кетена и хлористого йода [7].

Разработанный нами новый метод получения йодуксусной кислоты имеет преимущества перед известными. Выше выход йодуксусной кислоты (70—75%), дешевле исходные продукты.

Экспериментальная часть

В смесь из 54 г уксусного ангидрида, 25,4 г тонкорастертого йода и 10 мл концентрированной серной кислоты при температуре 50—60°C в обогреваемой бане и энергичном перемешивании добавляется по каплям 1,5 мл азотной кислоты d 1,4 в течение 1,5 часов. Затем нагревание и перемешивание продолжается еще 30—40 минут. После исчезновения осадка йода (раствор приобретает коричневую окраску) реакционная смесь охлаждается, разбавляется 15 мл воды и при температуре 45—55°C отгоняются в вакууме вода, азотная кислота и уксусная кислота. Из остатка в колбе йодуксусная кислота извлекается кипящим петро-

лейным эфиром. После охлаждения раствора выпавшая в осадок йодуксусная кислота отфильтровывается, промывается холодным петролейным эфиром и высушивается. Выход йодуксусной кислоты 75%, температура плавления 82—83°C.

Смешанная проба с йодуксусной кислотой, полученной из хлоруксусной кислоты и йодистого натрия, не показала понижения температуры плавления.

Выводы

Разработан новый способ получения йодуксусной кислоты, основанный на прямом йодировании уксусного ангидрида в присутствии серноазотной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент США 2820057, 1958 г.; РЖХим., реф. 79427П, 1959.
 2. Краткая химическая энциклопедия, М., Советская энциклопедия, т. 2, стр. 294, 1963.
 3. И. Губен. Методы органической химии. М., ОНТИ-НКТП, т. 3, В. 3, стр. 447, 1935.
 4. R. A. Durie. I. Chem. Soc., стр. 1181, 1950.
 5. Японский патент 4322, 1957; РЖХим., реф. 48799П, 1960.
 6. Патент США 2833822, 1958; РЖХим., 10/194П, 1961.
 7. Патент США 2820057, 1958; РЖХим., реф. 48799П, 1960.
-